

PAT-NO: JP403224633A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03224633 A

TITLE: METHOD FOR REGENERATING CATALYST FOR HYDRATION OF  
OLEFIN

PUBN-DATE: October 3, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ISHIDA, HIROSHI

AKAKISHI, KENJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI CHEM IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP02019119

APPL-DATE: January 31, 1990

INT-CL (IPC): B01J029/38, C07C029/04 , C07C031/10 , C07C035/08

US-CL-CURRENT: 502/25, 502/27

ABSTRACT:

PURPOSE: To regenerate a zeolite catalyst at a high rate of regeneration by bringing the catalyst having reduced catalytic activity into successive contact with an oxidizing agent in a liq. phase, an aq. soln. of an inorg. alkali and an inorg. acid.

CONSTITUTION: L-zeolite, ZSM-5 or other zeolite catalyst having reduced catalytic activity after use in the hydration reaction of olefin in a liq. phase is brought into successive contact with an oxidizing agent such as hydrogen peroxide or ozone in a liq. phase, an aq. soln. of an alkaline inorg. salt such as the hydroxide or carbonate of an alkali metal and an inorg. acid. By this contact, the zeolite catalyst is regenerated at a high rate of regeneration. The pref. amt. of the oxidizing agent used is about 0.1-20kg per 1kg of the catalyst and the pref. amt. of the inorg. salt in the aq. alkali soln. is about 0.5-5equiv. per 1kg of the catalyst. The inorg. acid is preferably nitric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid or phosphoric acid.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-224633

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月3日

B 01 J 29/38  
C 07 C 29/04  
// C 07 C 31/10  
35/08

Z 6750-4G  
8827-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン水和触媒の再生方法

⑰ 特 願 平2-19119

⑱ 出 願 平2(1990)1月31日

⑲ 発 明 者 石 田 浩 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 赤 岸 賢 治 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
⑲ 代 理 人 弁理士 清 水 猛 外1名

## 明 細 書

媒の再生法に関するものである。

## 1 発明の名称

オレフィン水和触媒の再生方法

(従来の技術)

ゼオライトを触媒として用いて、液相でオレフィンの水和反応を行う場合、反応の経過とともに触媒の活性が徐々に低下する。この活性が低下した触媒の再生法としては、液相で過酸化水素、オゾン、有機過酸、硝酸等の酸化剤を用いて再生する方法(特開昭61-234945号公報参照)や、ゼオライトを予めアルカリ金属イオンで交換し、ついで分子状酸素を含有するガスと200~600℃で接触させた後、該アルカリ金属イオンを再交換により除去する方法(特開昭61-234946号公報参照)等が提案されている。

## 2 特許請求の範囲

(1) 液相でのオレフィン水和反応に供したゼオライト触媒を再生するに当たり、該ゼオライトを液相で酸化剤と接触させた後、無機アルカリ水溶液と接触させ、さらに、無機酸と接触させることを特徴とするオレフィン水和触媒の再生方法。

(2) 酸化剤が過酸化水素である請求項1記載のオレフィン水和触媒の再生方法。

(3) 無機アルカリ水溶液がアルカリ金属水酸化物の水溶液である請求項1記載のオレフィン水和触媒の再生方法。

(発明が解決しようとする課題)

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種化学原料として重要なアルコールを、オレフィンの水和によって製造する際の触

媒の再生法の中で、液相で酸化剤を用いる方法の中の過酸化水素、オゾン等を用いる再生法は、確かに触媒の活性低下が小さい場合は、再生率も高く有効な方法であるが、活性低下が著しい場合に

は、活性を完全に回復させることは困難であった。このような欠点は、触媒を完全混合状態のスラリー系で用い、ある割合で定期的に抜き出して再生する場合に、長期間再生されずに残る触媒がある割合必ず存在するため特に問題となる。

また、予めアルカリ金属イオンで交換し、その後、分子状酸素と接触させる方法は、再生工程が長く、さらに、液相処理と気相処理を含むため、乾燥、焼成等の操作が入り、操作が極めて煩雑となる問題があった。

#### (課題を解決するための手段)

本発明者らは、活性低下が著しい触媒の再生においても、高い再生率を実現できる方法について鋭意検討を重ねた結果、従来の液相において酸化剤と接触させる再生の後、無機アルカリ水溶液と接触させ、さらに無機酸と接触させることによって、ほとんど完全に活性を回復させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、液相でのオレフィン水和

反応に供したゼオライト触媒を再生するに当たり、該ゼオライトを液相で酸化剤と接触させた後、無機アルカリ水溶液と接触させ、さらに、無機酸と接触させることを特徴とするオレフィン水和触媒の再生法である。

本反応系でのゼオライトの活性低下の原因は、はっきり分かっていないため、なぜアルカリ水溶液処理が有効であるのかは明らかでないが、以下のようなことが考えられる。

液相におけるオレフィンの水和反応においては、通常、酸型のゼオライトが用いられるが、酸触媒上では、オレフィンの重合反応や、生成したアルコールの逐次生成物であるエーテル等の生成する副反応も同時に起こる。これらの高沸生成物は、ゼオライトの細孔の閉塞を招き活性低下の原因となる。液相での酸化剤による再生は、この高沸物を酸化によって除去しているものと考えられる。一方、長期に使用し劣化が著しい触媒を酸化剤で処理した場合、ゼオライト上の有機物はほとんど除去されているにもかかわらず、活性が完全に回

復しない場合がある。この場合は、おそらく本反応系が高温の水の存在下であるために、長期に使用しているとゼオライトの結晶格子からのアルミニウムの脱離が起こり、活性点が減少するためと考えられる。そして、無機アルカリ水溶液処理は、ゼオライト内に残留しているアルミニウムを、結晶格子に戻す働きをしているものと考えられる。また、無機酸との接触は、アルカリ処理でアルカリ型となったゼオライトを酸型にイオン交換していると考えられる。

本発明における酸化剤の種類としては、有機化合物の酸化反応に一般的に使用されるものであれば特に制限はないが、例えば、過酸化水素、オゾン、有機過酸、四酢酸鉛、過ヨウ素酸、過マンガン酸、硝酸、亜硝酸、窒素酸化物等が挙げられる。これらの中で好ましいのは過酸化水素、オゾンであり、特に好ましいのは過酸化水素である。

これらの酸化剤の量は、触媒の劣化のレベルによって異なるため、特に規定されるものではないが、通常、触媒1kg当たり0.05～50kg、好

ましくは0.1～20kg、さらに好ましくは0.2～10kgの範囲である。

本発明における酸化剤と接触させる際の温度は、液相状態が保持されれば特に制限はないが、処理速度の点からは比較的高温が望ましく、通常は0～200℃、好ましくは20～150℃、さらに好ましくは50～100℃の範囲である。また、酸化剤と接触させる際の液相のpHは、使用する酸化剤の種類によって異なり、特に規定されるものではないが、アルカリ側では、酸化剤の分解が著しいため、通常はpH3～7の範囲で行われる。

本発明においては、液相で酸化剤と接触させた後、水洗しても、また、直接次の無機アルカリ水溶液と接触させてもよい。

本発明に用いられる無機アルカリ水溶液とは、アルカリ性の無機塩の水溶液であれば特に制限はないが、例えば、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩等の水溶液が挙げられる。中でも好ましいのはアルカリ金属水酸化物であり、特に好ましいのは水酸化ナト

リウムである。

無機アルカリ水溶液中の無機塩の量は、触媒1 kg当たり0.1～10当量の範囲であり、好ましくは0.5～5当量、さらに好ましくは1.0～3.0当量の範囲である。特に水酸化ナトリウム水溶液を用いる場合の水酸化ナトリウムの量は、触媒1 kg当たり0.5～5モル、好ましくは0.8～3モル、さらに好ましくは1～2モルの範囲である。この無機塩の量が0.1当量より少ないと再生効果が低く、また、10当量より多いとアルカリ性が強過ぎてゼオライトの溶解による結晶破壊が著しくなる。

アルカリ水溶液の量は、無機塩の量が先に述べた範囲に入っていれば特に制限はないが、通常、触媒1 kg当たり1～100 kg、好ましくは2～50 kg、さらに好ましくは3～30 kgの範囲である。

アルカリ水溶液と接触させる際の温度は、液相状態が保たれていれば特に制限はないが、通常0～200℃、好ましくは10～150℃、さらに好ましくは20～100℃の範囲である。

応で活性が低下した触媒に対して有効である。ここで言うオレフィンとは、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン等の鎖状オレフィンや、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン等の環状オレフィンが挙げられる。中でも本発明の再生法が特に有効なのは、シクロヘキセンの場合である。

本発明で再生するゼオライトは、反応の種類によってそれぞれ異なるが、例えば、フォージャサイト、L型ゼオライト、フェリエライト、オフレタイト、エリオナイト、ゼオライトベーク、モルデナイト、ZSM-4、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-20、ZSM-35、ZSM-48等が挙げられる。中でも本発明の再生法が特に有効なのは、ZSM-5である。

#### (発明の効果)

本発明の再生法を用いると、液相でオレフィン水和反応で活性低下した触媒を、ほとんど完全に

本発明においては、アルカリ水溶液と接触させた後、水洗をしても、また、直接無機酸を加えて接触させてもよい。

本発明における無機酸とは、数多くの酸が挙げられる。例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ヘテロポリ酸等が挙げられるが、中でも好ましいのは硝酸、硫酸であり、特に好ましいのは硝酸である。

本発明における無機酸の量は、系が酸性になれば特に制限はないが、通常、触媒1 kg当たり1～30当量の範囲であり、好ましいのは2～20当量、さらに好ましくは5～15当量の範囲である。

無機酸との接触の際の温度は、通常0～150℃、好ましくは10～120℃、さらに好ましくは20～100℃の範囲である。

本発明の各処理の実施態様は、特に制限はなく、例えば、固定床流通方式、固定床循環方式、スラリー状態での回分式等が挙げられるが、好ましいのはスラリー状態での回分式である。

本発明の再生法は、液相でのオレフィン水和反

再生することが可能となる。このことは、工業的に実施する上で非常に有利となる。

#### (実施例)

次に、本発明を実施例で説明する。

#### 参考例1

水ガラス ( $\text{Na}_2\text{O}$  8.9重量%、 $\text{SiO}_2$  28.9重量%、 $\text{H}_2\text{O}$  62.2重量%) 79.5 kgに $\text{NaOH}$  0.39 kgと $\text{H}_2\text{O}$  30 kgを加えて均一な溶液を得た。この溶液を600 lオートクレープに仕込み、攪拌しながら、 $\text{H}_2\text{O}$  225 kgに $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  6 kgと濃硫酸4.5 kgを溶かした水溶液を室温で1時間かけてポンプで送入した。その後、温度を170℃まで上げて、100 rpmの攪拌条件下で10時間結晶化させた。その後、合成スラリーを抜き出して、一部を濾過洗浄、120℃で4時間乾燥した後のX線回折分析の結果、結晶化度35%のZSM-5であった。

ここで得られたスラリー158 kgに、水ガラス 86 kg、 $\text{NaOH}$  0.42 kg、さらに $\text{H}_2\text{O}$  33 kgを

加え、そこに $H_2O$  240 kgに  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  6.3 kgと濃硫酸4.5 kgを溶かした水溶液を100 rpmで攪拌しながらポンプで1時間かけて送入した。その後、温度を150℃まで上げて、100 rpmで攪拌しながら30時間結晶化を行った。得られたスラリー400 lを、コトブキ技研工業株式会社製ロータリーフィルターを用いて25重量%まで濃縮した後、一定スラリー濃度で濾液のpHが10.5になるまで置換洗浄を行った。

得られたスラリーに、63重量%濃度の硝酸25 kgと $H_2O$  137 kgを加え、50℃で4時間イオン交換を行い、その後、ロータリーフィルターで30重量%まで濃縮して、一定スラリー濃度で濾液のpHが4.5になるまで置換洗浄を行った。

このようにして、H型のZSM-5スラリーを得た。

#### 参考例2

参考例1で得られたH型のZSM-5スラリーを触媒に用いて、シクロヘキサンの水和反応を以下の条件で行った。

ルとスラリーを分離した後、スラリー相をガラス容器中で加熱して、溶存オイルをストリッピングした。この操作によって、35重量%濃度の劣化触媒スラリー250 gを得た。

このスラリーに、35重量%濃度の過酸化水素水125 gを、80℃、攪拌条件下にポンプで2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに2時間80℃で攪拌を続け、残存過酸化水素がないことを確認して液相酸化剤処理を終了した。このスラリーに、NaOH 5.6 gを水50 gに溶かした水溶液を加え、80℃で4時間攪拌下にアルカリ水溶液処理を行った。この際の触媒1 kg当たりのNaOHの量は1.6モルである。

次に、得られたスラリーに、61重量%濃度の硝酸74.3 gを加えて、90℃で4時間攪拌下に無機酸処理を行った。この際の触媒1 kg当たりの硝酸(純品換算)の量は9当量である。

この硝酸スラリーをスッチェで減圧濾過した後、濾液のpHが5.0になるまで水洗して、含水率38重量%の再生触媒のケーキを得た。

反応部オイル/スラリー容量比=10/90

スラリー濃度: 30重量%

シクロヘキセン供給速度: 1.7 (g-シクロヘキセン/  
g-cat · hr)

反応温度: 120℃

圧力: 6 kg/cm<sup>2</sup> ( $N_2$ 加圧)

反応装置: 4 l SUS 304製オートクレーブ

(反応部上部に内部セトラを有する)

攪拌回転数: 200 rpm

水の供給は、スラリー濃度が一定になるようにバルブ的に供給した。

反応開始直後の反応器出口オイル中のシクロヘキサノール濃度は12.5重量%であったが、その後、3000時間連続運転したところ、シクロヘキサノール濃度は7.0重量%まで低下した。

#### 実施例1

参考例2で3000時間運転した触媒の再生を以下の手順で行った。

反応器からスラリー300 ccを抜き出し、オイ

この再生触媒を用いて、1 lのSUS 304製オートクレーブ中で、参考例2と同じ条件でシクロヘキサンの水和反応を行った。

その結果、反応開始直後の反応器出口オイル中のシクロヘキサノール濃度は12.6重量%であり、活性は完全に戻っていた。

#### 比較例1

実施例1の過酸化水素処理後のスラリーを、スッチェで減圧濾過し、2 lの水で水洗して含水率40重量%の再生触媒のケーキを得た。

この再生触媒を用いて、1 lのSUS 304製オートクレーブ中で、参考例2と同じ条件でシクロヘキサンの水和反応を行った。

その結果、反応開始直後の反応器出口オイル中のシクロヘキサノール濃度は11.7重量%であり、元のレベルまでは回復していなかった。

#### 実施例2

参考例2で3000時間運転した触媒の再生を、以下の手順で行った。

反応器からスラリー300 ccを抜き出し、オイ

ルとスラリーを分離した後、スラリー相をガラス容器中で加熱してオイルストIPPINGを行った。

その後、日本オゾン株式会社製のオゾン発生機（型式 0-3-2）を使用し、空気流量 10 Nℓ/hr、加電圧 100 V で発生させたオゾン含有ガスを、上記スラリー中へ 80℃、5 時間供給した。

得られたスラリーを濾過水洗した後、ケーキ 140 g (含水率 40 重量%) を、NaOH 6.7 g を水 150 g に溶かした水溶液に加えて、90℃、8 時間攪拌条件下でアルカリ水溶液処理を行った。

この際の触媒 1 kg 当たりの NaOH の量は 1.99 モルであった。得られたスラリーを濾過、1 ℓの水で水洗した後、30 重量%濃度の硝酸 200 g を加え、90℃、5 時間攪拌条件下に無機酸処理を行った。

この際の触媒 1 kg 当たりの硝酸（純品換算）の量は 12. モルであった。

このスラリーをスッチェで減圧濾過した後、濾液のpHが4.8になるまで水洗して、再生触媒のケーキを得た。

H-ZSM-5 スラリーを 5 重量% 濃度まで希釈して、1 l のオートクレーブに 420 g 仕込み、さらにプロピレンを 95 g 仕込んで、攪拌しながら 250℃ で 20 時間反応させた。反応後、未反応プロピレンを除去した後、触媒を濾別して、濾液中のイソプロパノールの濃度を測定した結果、9 重量% であった。

回収した触媒を用いて、同様の実験を20回繰り返した。その結果、20回目の反応液の濾液中のイソプロパノールの濃度は3重量%であった。

### 实施例 3

参考例 3 で 20 回反応を行った後の触媒を、以下の手順で再生した。

劣化触媒ケーキ（含水率40重量%）52gに水100gを加えてスラリー化した後、35%過酸化水素水60gを、80℃、攪拌条件下に2時間かけて滴下ロートで滴下した。その後、濾過、水洗して、1.2gのNaOHを水100gに溶かした溶液中に加えて、70℃で4時間、攪拌条件

この再生触媒を用いて、1 L の SUS 304 製オートクレープ中で、参考例 2 と同じ条件でシクロヘキセンの水和反応を行った。

その結果、反応開始直後の反応器出口オイル中のシクロヘキサノール濃度は12.5重量%であった。

### 比較例 2

実施例 2 のオゾン処理後のスラリーを、スッチェで減圧濾過し、2 l の水で水洗して含水率 38 重量%の再生触媒ケーキを得た。

この再生触媒を用いて、1 l の SUS 304 製オートクレーブ中で、参考例 2 と同じ条件でシクロヘキセンの水和反応を行った。

その結果、反応開始直後の反応器出口オイル相中のシクロヘキサノール濃度は11.5重量%であった。

### 参考例 3

参考例 1 で得られた H 型の ZSM-5 スラリーを触媒に用いて、プロピレンの水和反応を以下の条件で行った。

下で無機アルカリ水溶液処理を行った。その後、濾過水洗し、1 N の硫酸 100 cc に加えて 50℃ で 4 時間、攪拌条件下に無機酸処理を行った。

得られたスラリーを濾過した後、濾液のpHが5.0になるまで水洗して、含水率38重量%の再生触媒ケーキを得た。

この再生触媒を用いて、参考例 3 と同じ条件でプロピレンの水和反応を行った。

その結果、反応後の濾液中のイソプロパノール濃度は8.9重量%であった。

### 比較例 3

実施例 3 の過酸化水素処理後、濾過水洗したケークを用いて、参考例 3 と同じ条件でプロピレンの水和反応を行った。

その結果、反応後の濾液中のイソプロパノール濃度は7.7重量%であった。

代理人 清水



(ほか1名)